

University of Groningen

Biogeochemical processes in marine sediments with emphasis on the nitrogen cycle and oxygen dynamics

Bakker, Johannes Frederik

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
1992

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Bakker, J. F. (1992). Biogeochemical processes in marine sediments with emphasis on the nitrogen cycle and oxygen dynamics. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

8. samenvatting en conclusies

In dit proefschrift is het onderwerp van gelijktijdig optredende nitrificatie en denitrificatie en de rol die de zuurstofconcentratie daarbij speelt van drie kanten benaderd.

Zowel nitrificatie als denitrificatie zijn in de eerste plaats door micro-organismen uitgevoerde biochemische processen. Deze worden in hun voorkomen voornamelijk bepaald door de zuurstofconcentratie in de directe omgeving. Hechte koppeling van de beide processen is door meerdere onderzoekers gerapporteerd (Jenkins en Kemp, 1984; Jørgensen *et al.*, 1985). De eerste twee auteurs berekenden dat nitrificatie en denitrificatie op slechts 80 micrometer (0.08 mm) van elkaar konden plaatsvinden. Hierbij moet bedacht worden dat theoretisch nitrificatie alleen in aanwezigheid van zuurstof en denitrificatie alleen in afwezigheid van zuurstof kan plaatsvinden.

De zuurstof dynamiek op micro-schaal was daarom één van de belangrijkste onderwerpen voor dit proefschrift.

In de literatuur wordt het ontstaan van lachgas (N_2O) uit zowel nitrificatie als denitrificatie gerapporteerd (Goreau *et al.*, 1984; Jørgensen *et al.*, 1985). Bij beide processen vindt ophoping van lachgas alleen plaats bij zeer lage zuurstofconcentraties: in de orde van $0 - 20 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Opgehoopt lachgas kan echter uit het water of de bodem ontsnappen naar de atmosfeer, c.q. troposfeer. Daar katalyseert het de afbraak van ozon en veroorzaakt mede het "broeikas-effect". Ophoping van grote hoeveelheden lachgas kan dus wel degelijk tot milieu problemen leiden.

Doordat gelijktijdig bij nitrificatie en denitrificatie lachgas kan ontstaan of verbruikt kan worden, is dit tussenproduct een potentiële kandidaat om de hechte koppeling tussen nitrificatie en denitrificatie te verzorgen. Theoretisch zou dan

ammoniak, dat ontstaat bij de afbraak van dood organisch materiaal, rechtstreeks omgezet kunnen worden in gasvormige stikstof, zonder tussenkomst van nitriet of nitraat.

De studie van de invloed van de zuurstofconcentratie op de producten, met name lachgas, van nitrificatie en denitrificatie waren het 2e en 3e onderwerp van dit proefschrift.

zuurstof profielen en fluxen

De zuurstof concentratie in het poriewater van het sediment wordt gemeten met zuurstof microelectroden. Deze werden voor het eerst in 1980 geïntroduceerd in het sediment onderzoek (Revsbech *et al.*, 1980a), hoewel de eerste resultaten al in 1979 werden gerapporteerd (Sørensen *et al.*, 1979). Het bleek een krachtig stuk gereedschap om de zuurstofconcentratie tot in het detail van 0.1 micrometer (0.001 mm) nauwkeurig te meten. Tijdens het werk voor dit proefschrift is de zuurstof naald electrode als alternatief voor de microelectrode ontwikkeld. Deze was steviger, gemakkelijker in het gebruik en, buiten een noodzakelijke, maar eenvoudige aanpassing, bovendien commercieel verkrijgbaar. Uit een vergelijking van beide elektroden bleken ze voor het meten van zuurstof gradienten in sediment even geschikt te zijn. Vanwege de langere responstijd zijn de naaldelectrodes echter ongeschikt voor het meten van primaire productie.

In sedimenten in het Skagerrak (noordoost Noordzee) en het Sint Lawrence estuarium (Québec, Canada) werd een grote verscheidenheid aan zuurstof profielen gemeten. De vorm werd hoofdzakelijk bepaald door de bioirrigatie activiteit in het sediment. De doordringingsdiepte, voor zover werd gemeten buiten een bioirrigatiekanaal, werd hoofdzakelijk bepaald door de mineralisatie activiteit.

Bij waterdiepten tussen de 35 en 677 meter varieerde de doordringingsdiepte van zuurstof in het sediment van 3 tot 20 mm. Niet gepubliceerde resultaten uit slikkige wadsedimenten komen zelfs niet dieper dan 0.5 mm.

Indien wordt aangenomen dat de zuurstofconcentratie zich tijdens de meting in een stabiele toestand bevindt, kan met behulp van de 1e wet van Fick uit de zuurstofgradient en de formatie factor (\approx compactheid) op het sediment/water grensvlak een zuurstofflux berekend worden. Deze was in alle gevallen het sediment in gericht (alleen bij primaire produktie door algen in het sediment kan een zuurstofflux van het sediment naar het water ontstaan). Door het gebruik van deelmonsters uit een groot sedimentmonster, het constant houden van de watertemperatuur en een korte meettijd werd verondersteld dat tijdens de meting een zogenaamde "steady state" aanwezig was. Het niet roeren van het boven het sediment staande water kan echter het zuurstof profiel gewijzigd hebben ten opzichte van het *in situ* profiel. De sinds kort ontwikkelde meetapparatuur, die ter plekke in het sediment meet, is hierdoor te verkiezen boven de nu gebruikte methode.

In de literatuur wordt dikwijls melding gemaakt van een verschil tussen de berekende flux en de werkelijk gemeten flux van zuurstof (Lindeboom *et al.*, 1984; Reimers *et al.*, 1984; Andersen en helder, 1987). Vergelijking van het gemeten verschil van de organische koolstof flux naar het sediment en het permanent begraven organisch koolstof met de mineralisatie, berekend uit de zuurstofflux naar het sediment, levert eveneens een discrepantie op. Als verklaring hiervoor is verondersteld dat andere mechanismen dan moleculaire diffusie het transport van zuurstof naar het sediment verzorgen. Voorbeelden hiervan zijn bioirrigatie en bioturbatie. Uit het werk voor dit proefschrift bleek echter ook dat het zeer

moeilijk is om de werkelijke sedimentoppervlakte, die deelneemt aan de uitwisseling van zuurstof tussen water en sediment, nauwkeurig te bepalen. Dit geldt in feite voor alle fluxberekeningen. In het geval van zuurstof wordt de zuurstofgradient in ca. 10 vierkante micrometer bepaald, maar worden de fluxen omgerekend naar vierkante meters. In hoofdstuk 4 wordt met een aantal eenvoudige aannames bediscussieerd, dat het werkelijke uitwisselingsoppervlak van 1 m² sediment wel eens 10 maal zo groot kan zijn. Dit zou vrijwel volledig de discrepantie tussen de berekende en de werkelijk gemeten fluxen kunnen verklaren. Het laat het belang van met name bioirrigatie zien voor de uitwisseling van stoffen tussen sediment en water.

Ook voor het huidige onderzoek was het niet mogelijk het werkelijke uitwisselingsoppervlak te bepalen. Uit pragmatisch overwegingen zijn de gemeten zuurstofgradienten toch vertaald naar fluxen per vierkante meter sediment per dag. In het Skagerrak varieerden in de maand augustus de aldus berekende fluxen tussen de 1 en 24 mmol \cdot m⁻² \cdot d⁻¹ (35 - 677m diep). In het Sint Lawrence estuarium werd op 350 m diepte in de maanden mei en juli een flux variërend tussen de 2 en 4 mmol \cdot m⁻¹ \cdot d⁻¹ gemeten. In alle sedimenten werd een grote horizontale variatie in gradienten en doordringingsdiepte aangetroffen. De berekende fluxen zijn een gemiddelde van 4 - 8 metingen. Opvallend was eveneens het grote verschil in fluxen en doordringingsdiepte tussen de dalen en plateaus in de micro-morfologie van het sedimentoppervlak. Een fenomeen dat ook door Gundersen en Jørgensen (1990) is vastgelegd.

conclusies

Door de afwezigheid van gedetailleerde kennis omtrent transportmechanismen en het werkelijke uitwisselingsoppervlak tussen sediment en water zijn zuurstof

noch
werke
fluxen
moete
den. I
uit d
komt
lijkhe
vlak b

relatie
chemie

De res
het be
op het
hier g
de am
de afb
In de
opgelo
ze het
verlate
was ee
manga
aanwe
sedime
Rajend
zowel
werde
gevon
sedime
zich i
vinden
dieper
volgt
bemon
sedime
en 0.5
geblaz
water
delde
deelgel
dieren
sedime
"U" za
sedime
relatief
poten

om de werkelijke sedimentop-
 tie deelneemt aan de uitwis-
 suurstof tussen water en
 nauwkeurig te bepalen. Dit
 e voor alle fluxberekeningen.
 van zuurstof wordt de zuur-
 in ca. 10 vierkante micro-
 uld, maar worden de fluxen
 naar vierkante meters. In
 wordt met een aantal een-
 names bediscussieerd, dat het
 uitwisselingsoppervlak van 1
 wel eens 10 maal zo groot
 Dit zou vrijwel volledig de
 tussen de berekende en de
 gemeten fluxen kunnen verkla-
 at het belang van met name
 zien voor de uitwisseling van
 n sediment en water.

et huidige onderzoek was het
 k het werkelijke uitwisselings-
 e bepalen. Uit pragmatisch
 en zijn de gemeten zuurstof-
 och vertaald naar fluxen per
 eter sediment per dag. In het
 arieerden in de maand augus-
 berekende fluxen tussen de 1
 $1 \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$ (35 - 677m diep).
 Lawrence estuarium werd op
 te in de maanden mei en juli
 ariërend tussen de 2 en 4
 d^{-1} gemeten. In alle sediment-
 n grote horizontale variatie in
 en doordringingsdiepte aange-
 berekende fluxen zijn een ge-
 an 4 - 8 metingen. Opvallend
 s het grote verschil in fluxen
 gingsdiepte tussen de dalen en
 de micro-morfologie van het
 oppervlak. Een fenomeen dat ook
 ersen en Jørgensen (1990) is

fwezigheid van gedetailleerde
 rent transportmechanismen en
 elijke uitwisselingsoppervlak
 ment en water zijn zuurstof

noch koolstof profielen voldoende om de
 werkelijke mineralisatie- en zuurstof-
 fluxen te bepalen, indien deze vertaald
 moeten worden naar oppervlakte-eenhe-
 den. De zuurstofflux, die wordt berekend
 uit de gemeten micro-zuurstofgradient,
 komt echter wel overeen met de werke-
 lijkheid, indien het bemeten micro-opper-
 vlak beschouwd wordt.

relatie tussen zuurstof en poriewater chemie

De resultaten uit het Skagerrak bevestigen
 het belang van een zuurstofrijke toplaag
 op het sediment. In de eerste plaats vindt
 hier grotendeels de nitrificatie plaats van
 de ammoniak die werd gevormd tijdens
 de afbraak van dood organisch materiaal.
 In de tweede plaats worden in deze laag
 opgeloste metalen neergeslagen, waardoor
 ze het sediment niet zonder meer kunnen
 verlaten. Op één station in het Skagerrak
 was een onverklaarbaar hoge concentratie
 mangaan (als particulier oxyhydroxide)
 aanwezig in de bovenste 5 mm van het
 sediment (Rajendran *et al.*, 1991;
 Rajendran, 1985). Secundaire pieken van
 zowel nitraat als metaal (oxyhydr)oxiden
 werden op ca. 10 tot 15 cm diepte
 gevonden. Uit röntgenfoto's van de
 sedimenten blijken de meeste graafgangen
 zich in de bovenste 10 - 20 cm te be-
 vinden. Het voorkomen van pieken in het
 diepere deel van het sediment zou als
 volgt verklaard kunnen worden. Bij het
 bemonsteren van poriënwater wordt een
 sedimentplak van ca. 4.5 cm ϕ diameter
 en 0.5 tot 5 cm dikte in zijn geheel leeg-
 geblazen met stikstof gas. Het poriën-
 watermonster bevat daardoor een gemid-
 delde concentratie van al de heterogene
 deelgebiedjes in die plak. De meeste
 dieren graven "U"-vormige buizen in het
 sediment. In het horizontale stuk van de
 "U" zal het aandeel van het zuurstofrijke
 sediment in de bemonsterde sedimentplak
 relatief groter zijn dan in de verticale
 poten van de "U". Integratie van het

poriënwater door de bemonsteringsmetho-
 de zorgt ervoor dat de nitraatconcentratie
 niet nul wordt en dat op het diepste punt
 van de graafgangen zelfs pieken kunnen
 voorkomen. Dit geldt uiteraard ook voor
 andere zuurstofgevoelige geochemische
 processen. Het aardige van de zuurstof
 micro- en mini-electrode is dat het
 mogelijk is tussen de graafgangen door te
 meten en deze, zichtbaar aan de zuurstof-
 concentratie in het poriënwater, zelfs te
 kruisen (zie hoofdstuk 4, figuur 4.8).

conclusie

In de Skagerrak sedimenten was de relatie
 tussen de zuurstof profielen en de man-
 gaan, nitraat en ijzer profielen geheel
 volgens de geldende theorieën over
 vroege diagenese (Froelich *et al.*, 1979).
 De gebruikte bemonsteringsmethode voor
 poriënwater is vermoedelijk verantwoorde-
 lijk voor de gevonden secundaire pieken
 van onder andere nitraat in het diepere
 gedeelte van het sediment.

sediment incubaties onder verlaagde zuurstofconcentraties

Biogeochemische reacties van de stikstof-
 cyclus in sediment op verlaagde zuurstof-
 concentraties werden bestudeerd in sedi-
 mentincubaties.

In de sediment incubator konden deze
 experimenten plaatsvinden onder gecon-
 troleerde, instelbare zuurstofconcentraties.
 Door de experimentele opzet was de sedi-
 mentplak echter niet homogeen genoeg
 om de resultaten nauwkeurig te kunnen
 interpreteren. De goed werkende zuur-
 stofstaat in combinatie met een gehomo-
 geniseerd sediment zou echter belang-
 wekkende resultaten kunnen opleveren.
 Een snelle denitrificatie en mineralisatie
 bij lage zuurstof concentraties in de sedi-
 mentincubator resulteerde in een volledige
 uitputting van anorganische opgeloste
 stikstof componenten (inclusief opgeloste
 vrije aminozuren) in het water. In de-
 zelfde periode was het opgeloste ortho-

fosfaat echter met slechts de helft afgenomen. Dit suggereert dat stikstof in plaats van fosfor de limiterende voedingsstof wordt gedurende lange perioden van lage zuurstof concentraties. Van fosfor is bekend dat het met name onder anoxische omstandigheden lange tijd kan worden nageleverd uit het sediment. De nageleverde stikstof wordt snel verwijderd door denitrificatie.

conclusies

Sediment incubaties kunnen waardevolle gegevens opleveren, mits de sediment-suspensie homogeen is en de zuurstofconcentraties gedurende langere tijd constant gehouden kunnen worden.

lachgas en nitriet ophoping

Lachgas kan als tussenprodukt van (bio)-geochemische omzetting van nitriet naar ammonia of gasvormige stikstof of van ammonia naar nitriet opgehoopt worden. De metabolische enzym(complex)en, die aan deze omzettingen deelnemen, zijn zeer gevoelig voor zuurstof, maar ook voor sulfide en acetyleen. Uit de experimenten in dit proefschrift lijkt denitrificatie de belangrijkste bron van lachgas onder lage zuurstofspanning te zijn. Piek ophoping van lachgas vond plaats bij ca. $15 - 20 \mu\text{mol O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$. Beneden de $10 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ werd lachgas weer zeer snel verbruikt. Tussen de 20 en $100 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ trad voornamelijk ophoping van NO_2^- op. Meer subtiële experimenten van Jørgensen *et al.* (1985) toonden aan dat rond de $10 \mu\text{mol O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ zowel nitrificatie als denitrificatie lachgas vormen. Beneden de $3 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ was volgens hun experimenten alleen denitrificatie een bron van lachgas. Wellicht ligt hier de sleutel van de hechte koppeling tussen nitrificatie en denitrificatie. Dynamiek in de zuurstofhuishouding op en in de bodem rond de $20 \mu\text{mol O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ zou een koppeling tussen nitrificatie en denitrificatie op het niveau van N_2O kun-

nen veroorzaken. Experimenten van Goreau *et al.* (1984) hebben aangetoond dat nitrificeerders sneller kunnen groeien bij deze lage zuurstofspanningen. Op deze manier zou onder eutrofe omstandigheden een snelle omzetting van organisch materiaal en stikstof verbindingen tot gasvormige stikstof of tot het milieuproblemen veroorzakende lachgas kunnen plaatsvinden.

9. referen

- ALEF, K., J. J. activities of two *Microbiol.* 142.
 ALLER, R.C. sediments by 1955-1965
 ALLER, R.C. lying water. In Baruch Library
 ALLER, R.C. manganese and 751-765.
 ALLER, R.C. *Heteromastus* (Bivalvia) on distributions. *J.*
 ANDERSEN, ment on aerol *Prog. Ser.* 16:
 ANDERSEN, oxygen flux r *Mar. Ecol. Pr.*
 ANDERSON LOEFF, B. measured by t
 ANDREWS, I ment-water in 2169-2175.
 ARCHIE, G. characteristics
 ATKINS, E.F. mation resistiv
 BARCELONA sediments por
 BAUMGART Polarographic
 sors", E.GNA
 BENDER, M floor: a status
 BENDSCHEI for the deterr
 BERNER, R. In: *The benth*
 BERNER, R Univ. Press, 2